

TmYb 共掺氟氧化物玻璃的间接上 转换敏化发光的研究^{*}

陈晓波¹⁾⁴⁾ 张光寅⁴⁾ N. SAWANOBORI²⁾

冯 衍⁴⁾ 李美仙¹⁾⁴⁾ 毕诗章⁴⁾ 聂玉昕³⁾ 孙寅官¹⁾

¹⁾(北京师范大学测试中心, 北京 100875)

²⁾(Sumita Optical Glass, INC., Japan)

³⁾(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

⁴⁾(南开大学物理学院, 天津 300071)

(1998 年 8 月 6 日收到; 1998 年 10 月 29 日收到修改稿)

研究了 Tm(0.1)Yb(10.9)氟氧化物玻璃在 800 nm 半导体激光激发下的间接上转换敏化发光现象. 通过 Tm(0.1)Yb(3):ZBLAN 玻璃和 Tm(0.1)Yb(10.9)氟氧化物玻璃中 Tm³⁺ 离子上转换发光的比较研究, 发现在间接上转换敏化的情况下, Tm(0.1)Yb(10.9)氟氧化物玻璃中 Tm³⁺ 离子的上转换发光极大地增强, 超过了 Tm(0.1)Yb(3):ZBLAN 玻璃的水平. 说明在此类上转换激发机制下, 有着较高的稀土溶解度和较大的截止声子能量的材料可能有最佳的上转换效率, 它将可能有比目前最好的 ZBLAN 材料高许多的上转换发光强度, 这对于上转换研究迅速走向实际应用有着重大的意义. 目前尚未见到其他类似研究报道.

PACC: 7855; 4255R; 7840

1 引 言

频率上转换研究在近十年有了突飞猛进的发展^[1-4], 但仍然面临着促使上转换研究迅速走向实际应用的任务. 目前普遍认为 ZBLAN 材料上转换效率最高, 但它的化学稳定性和机械强度差、激光损伤阈值低、工艺制作难的缺点也非常突出, 制约了上转换实际应用的发展, 因而寻找物化性能更好的材料在一定的条件下也有高的上转换效率, 这对于促使上转换的研究迅速走向实际应用有着重大的意义.

本文研究了 Tm(0.1)Yb(10.9)氟氧化物玻璃在 800 nm 半导体激光激发下的间接上转换敏化发光现象. 与氟化物玻璃相比, 氧化物玻璃的化学稳定性、机械强度、激光损伤阈值等指标都有明显的优越性. 在氟氧化物玻璃的结构中, 由于稀土离子一般有较强的电场强度, 它容易和氟离子一起同 O—Si 或 O—Al 结合体上的非成键的氧离子耦合, 这样的耦合将加速多声子无辐射弛豫, 并且将较大地减小卷入上转换过程的相关能级的寿命; 因此像大多数氧化物一样, 氟氧化物玻璃的步进吸收上转换效率是较低的.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19874033)和国家教育部博士点基金资助的课题.

本文通过 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(3):\text{ZBLAN}$ 玻璃和 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(10.9)$ 氟氧化物玻璃中 Tm^{3+} 离子上转换发光的比较研究,发现在间接上转换敏化的情况下, $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(10.9)$ 氟氧化物玻璃中 Tm^{3+} 离子的上转换发光极大地增强,超过了 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(3):\text{ZBLAN}$ 玻璃的水平,它对于上转换研究的发展有着重大的意义。

2 实验和结果

本文选择了 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(10.9)$ 氟氧化物玻璃和 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(3):\text{ZBLAN}$ 玻璃进行了 Tm 离子间接上转换敏化发光的比较研究.实验所用激光器是 800 nm 的半导体激光器,荧光收集处理系统是用 SPEX 的 Fluorolog-2 荧光分光光度计,荧光收集方向与激光激发方向垂直,样品厚度均为 3 mm,不同样品的测量条件和测量状态完全相同可以保证不同样品间的相对强度可以比较。

首先我们选用 800 nm 激光激发样品,测量了 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(10.9)$ 氟氧化物玻璃的上转换发光,其发光谱如图 1 所示(纵坐标的荧光光强单位是 Fluorolog-2 荧光分光光度计的 PMT 的光子计数),发现有位于 475 nm, 647 nm 的两个发光峰,改变激光的功率发现 475 nm, 647 nm 的两上发光峰的相对强度不变,根据 Tm^{3+} 离子的能级结构(如图 2 所示)可以指出 475 nm 和 647 nm 荧光是 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 的荧光;仔细测量 475 nm 的上转换发光强度随激光功率的变化如图 3 所示,测得其双对数关系曲线是一条斜率为

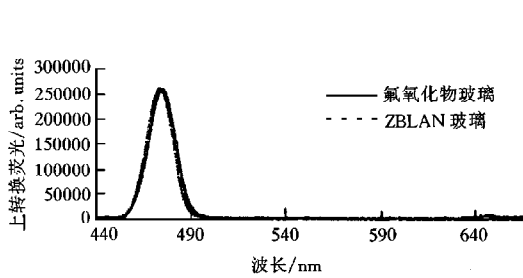


图 1 800 nm 激光的激发下 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(10.9)$ 氟氧化物玻璃和 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(3):\text{ZBLAN}$ 玻璃的间接上转换敏化发光

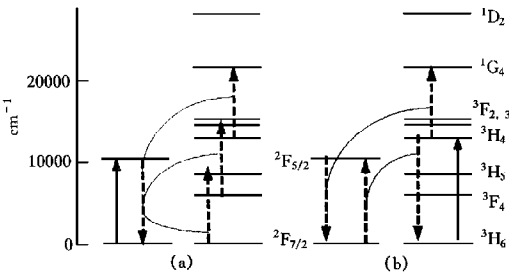


图 2 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 双离子系统的能级结构,及直接敏化和间接敏化上转换过程的示意图 (a)直接敏化 (b)间接敏化

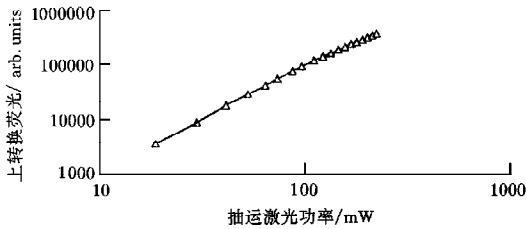


图 3 氟氧化物玻璃 475 nm 上转换发光强度随 800 nm 激光功率的变化 $\gamma=1.845$

$\gamma=1.845$ 的直线,说明了在 800 nm 激光的激发下氟氧化物玻璃中 Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4$ 能级的上转换发光是双光子荧光。

然后我们在完全相同的测量条件和测量状态下,测量了 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(3):\text{ZBLAN}$ 玻璃的上转换发光,其发光谱也如图 1 所示,同样位于 474.5 nm 和 647 nm 的荧光也是 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{G}_4\rightarrow^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{G}_4\rightarrow^3\text{F}_4$ 的荧光.两种样品的相对强度列于表 1。

表 1 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(10.9)$ 氟氧化物玻璃和 $\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(3):\text{ZBLAN}$ 的上转换荧光强度的相对强度

样 品	800 nm 激光激发的光强/arb. units
$\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(10.9)$ 氟氧化物玻璃,475 nm 荧光	4.40×10^6
$\text{Tm}(0.1)\text{Yb}(3):\text{ZBLAN}$ 玻璃,474.5 nm 荧光	4.19×10^6

3 分 析

3.1 间接上转换敏化机制

由于 Yb^{3+} 离子能级结构的特殊性,它在 900 nm—1000 nm 范围内又有着强烈的光吸收,可以在 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级上集聚起大量的布居;它的引入既可以通过能量传递导致共掺稀土离子上转换发光的较大增强,又可能不引起较明显的荧光猝灭.因而研究 Yb 作为敏化中心的上转换敏化研究是有重要意义的^[5-6]。

对于稀土激活中心(本文为 Tm^{3+} 离子)和敏化中心 Yb^{3+} 离子共掺的发光材料,若用激光直接激发敏化中心 Yb^{3+} 离子,通过 Yb 离子对激活中心的多步能量传递再将稀土激活中心激发至高能级(如图 2(a)所示)而产生上转换荧光的这类过程我们称之为直接上转换敏化.这种上转换敏化在 70 年代初就已有报道^[5].直接上转换敏化虽可以大幅度提高上转换的效率,但也正是 Yb^{3+} 离子对抽运光的吸收很大,使得抽运光的穿透深度较小,无法运用这种方法到上转换光纤激光系统中。

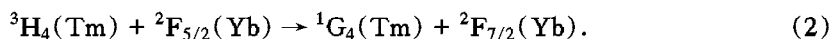
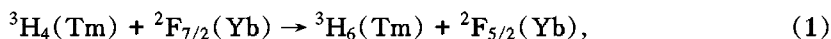
另一方面,对于目前已实现的单掺杂稀土离子的上转换光纤激光,普遍存在着这么一种现象即双光子上转换激光的输出功率并不是随抽运激光功率的平方增加的,经常有明显的饱和现象^[7],甚至上转换激光的输出功率是随抽运激光功率线性增加的^[8,9]。

针对光纤的极小横向尺寸和较大纵向尺寸形成的小吸收和高功率密度的情况,我们 1996 年独立地提出了扼要的间接上转换敏化机制的思想^[10],即,抽运光直接激发激活中心 Tm^{3+} 离子到 $^3\text{H}_4$ 能级,由于 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 离子之间的能量传递,使一部分敏化中心 Yb^{3+} 离子被间接激发到激发态 $^2\text{F}_{5/2}$,之后,位于激发态 $^3\text{H}_4$ 能级的 Tm^{3+} 离子再与位于激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的 Yb^{3+} 离子发生上转换能量传递,把 Tm^{3+} 离子激发到更高的位于蓝绿波段的能级.这样,利用间接上转换敏化的敏化中心 Yb^{3+} 离子构成布居库,既不会剧烈增加吸收致使抽运或振荡的均匀性被破坏,又使得激活中心在高功率密度抽运下吸收饱和的问题被解决^[10].特别有利于上转换光纤激光性能的大幅度提高.在我们的文章发表前,1995 年已有文献[11]报道了类似的工作。

3.2 上转换敏化实验结果的分析

我们知道, 声子能量越大, 无辐射弛豫越强, 上转换发光就越弱, 一般情况下, 截止声子能量大于 1000 cm^{-1} 的磷酸盐和氧化物材料的上转换效率相当于截止声子能量约 600 cm^{-1} 的 ZBLAN 玻璃万分之一^[12], 我们的研究结果表明在直接上转换敏化中也是如此^[13]. 因而 ZBLAN 体系成为目前上转换应用的不可替代的首选材料, 但它的化学稳定性和机械强度差、激光损伤阈值低、工艺制作难的缺点也非常突出, 制约了上转换实际应用的发展.

对于图 1 和表 1 的间接上转换敏化发光的实验结果, 它们的上转换通道是类似的, 如图 2(b) 所示, 为



但上转换发光的强度却与直接上转换敏化的情况有了很大变化, Tm(0.1)Yb(10.9) 氟氧化物玻璃比 Tm(0.1)Yb(3):ZBLAN 玻璃的发光还略强一些, 即在间接上转换敏化条件下, 氟氧化物玻璃的上转换效率超过了 ZBLAN 的水平.

上转换的类型有三种, 即步进吸收上转换、能量传递上转换和雪崩上转换, 在上转换的过程中是同时存在着向更高能级的激发 R_{up} 和向更低能级的弛豫 R_{down} ; R_{up} 可能是光激发速率也可能是能量传递速率, 在共振激发的情况下 R_{up} 均与声子的作用无关, 只有在非共振的情况下 R_{up} 与声子的作用有关, 此时声子体现出有益的价值; 而对于 R_{down} 则更复杂, 它包括自发辐射过程 A 、多声子无辐射弛豫过程 W_n 、光激发过程和能量传递过程四个因素, 因此定量分析不同声子能量的材料中不同敏化组合体系的上转换效率是一项非常复杂的课题. 而本文则尝试寻找决定上转换效率的共性的物理起源, 并由此可以对任意不同声子能量的材料中任意不同敏化组合体系的上转换效率作出定性的分析和判断.

特别值得注意的是自发辐射过程 A 和多声子无辐射弛豫过程 W_n 是同时起作用的; 因此为了考察自发辐射过程对上转换的影响, 可简化的认为激发态上的布居再次被激发至更高激发态的分支比 β 是自发辐射过程 A 与多声子无辐射弛豫过程 W_n 之和的函数. 即

$$\beta = R_{\text{up}}/R_{\text{down}} \sim 1/R_{\text{down}} = f(A + W_n)^{-1}. \quad (3)$$

图 4 给出了不同材料中多声子无辐射弛豫速率和能级间隔的关系^[14]. 可以看出, 截止声子能量不同的各种基质的多声子无辐射弛豫过程 W_n 是差别很大的. 对于图 2(b) 的 Yb, Tm 共掺体系的 $^1\text{G}_4(\text{Tm})$ 能级的间接上转换敏化发光, $^3\text{H}_4(\text{Tm})$ 能级 (其自发辐射速率 $A(^3\text{H}_4) \sim 10^3\text{ s}^{-1}$) 起着重要的作用, 声子能量越小, 无辐射弛豫就越弱, 则其亚稳性就越强, 激发态上的布居再次被激发至更高激发态的分支比 β 就越大, 上转换发光也就越强. 对于 ZBLAN 玻璃, $W_n(^3\text{H}_4) \sim 10^1\text{ s}^{-1} \ll A(^3\text{H}_4)$, 因此对其激发态上的布居再次被激发至更高激发态的分支比的损耗已主要是来自自发辐射弛豫, 而远不是多声子无辐射弛豫. 也因此一般情况下, ZBLAN 玻璃有非常高的上转换效率.

由图 4 可以看出, 假如适当减少基质的截止声子能量至约 $800 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 以下时, 即

可使无辐射弛豫 $W_n(^3H_4)$ 略小于自发辐射速率 $A(^3H_4)$, 那么这种基质下 3H_4 能级的寿命 τ 以及基于 Tm^{3+} 离子 3H_4 能级的间接上转换敏化的上转换分支比 β 就仅是自发辐射弛豫速率 A 的函数而与无辐射弛豫 W_n 无关, 即

$$\beta^1 \sim f(A)^{-1}, \quad (4)$$

$$\tau \sim A^{-1}. \quad (5)$$

也就是若基质的截止声子能量减小至约 $800\text{ cm}^{-1} \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 时, 这种基质将有和 ZBLAN 玻璃接近的 3H_4 能级的寿命, 也将有和 ZBLAN 玻璃接近的间接上转换敏化发光强度.

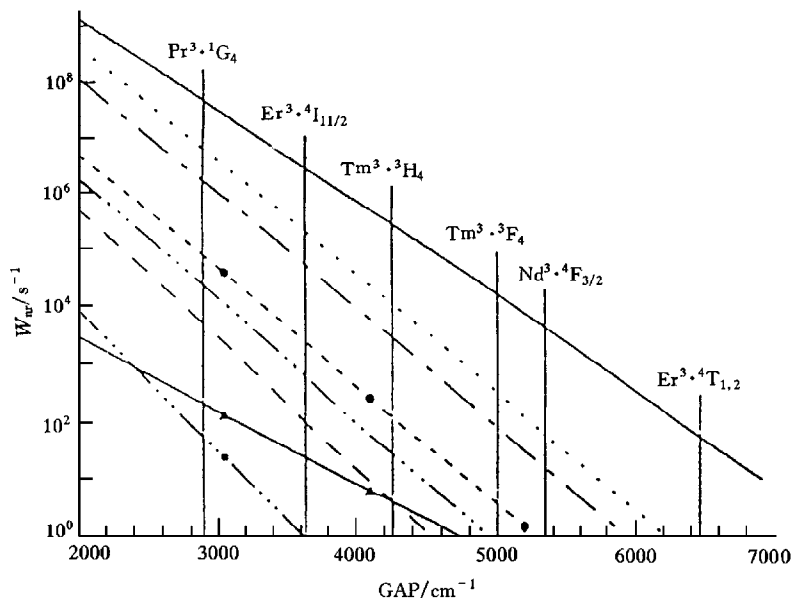


图 4 不同材料中多声子无辐射弛豫速率和能级间隔的关系 ——Borate; ·····Phosphate;
- · - ·Silicate; ·····Tellurite; - - - Germanate; - - - Fluorozirconate; -▲- Sulfide; -■- LaF₃ crystal

而对于本文研究的氟氧化物玻璃, $W_n^{FO}(^3H_4) \sim 10^3\text{ s}^{-1} \sim A(^3H_4)$, 因此由前述的分析, 氟氧化物玻璃有与 ZBLAN 玻璃相近的间接上转换敏化发光强度也就不足为奇了.

造成间接上转换敏化下氟氧化物玻璃与 ZBLAN 玻璃的上转换发光强度相近的原因不仅仅是上述向更低能级的弛豫 R_{down} 这一项相差较小, 而且还与氟氧化物玻璃可能有更大的向更高能级的激发速率 R_{up} 有关. 而激发速率 R_{up} 是取决于由 Yb^{3+} 离子的 $^2F_{5/2}$ 能级至 Tm^{3+} 离子的 1G_4 能级的非共振能量传递^[5,15]:

$$R_{\text{up}} = \rho[^3H_4(Tm) ^2F_{5/2}(Yb)] \cdot n(^3H_4) \cdot N(^2F_{5/2}), \quad (6)$$

$$n(^3H_4) = n_0(^3H_4) - \eta \cdot N(^2F_{5/2}), \quad (7)$$

$$\rho = W_0 S_0 e^{-|\Delta v_g|/v}, \quad (8)$$

$$S_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \Delta v_g^2}, \quad (9)$$

其中, W_0 是能量失配为零时的能量传递概率, S_0 是重叠积分, ν 是基质的声子能量, $\Delta\nu_g$ 是能量失配, η 是比例系数, $n_0(^3H_4)$ 是单掺 Tm^{3+} 离子时同等光激发下的 3H_4 能级的布居.

显然, 声子能量的增加将导致非共振能量传递概率 ρ 的增加和 Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2}$ 能级上的布居 $N(^2F_{5/2})$ 的增加, 但却将导致 Tm^{3+} 离子 3H_4 能级上的布居 $n(^3H_4)$ 的减小, 这说明要使 Tm^{3+} 离子 1G_4 能级上的布居 $n(^1G_4) \propto \rho \cdot n(^3H_4) \cdot N(^2F_{5/2})$ 值最大, 一定会有个最佳的截止声子能量.

由(6), (7)式, 有

$$d[R_{up}]/d[N(^2F_{5/2})] = \rho[^3H_4(Tm) ^2F_{5/2}(Yb)] \cdot \{n_0(^3H_4) - 2 \cdot \eta \cdot N(^2F_{5/2})\}, \quad (10)$$

所以, 极值点应位于

$$N_{max}(^2F_{5/2}) = n_0(^3H_4)/[2 \cdot \eta], \quad (11)$$

$$n_{max}(^3H_4) = n_0(^3H_4)/2. \quad (12)$$

结合(1)–(12)式的分析, 可以看出要使 Tm^{3+} 离子 3H_4 能级的间接上转换敏化的上转换发光强度最大, Tm^{3+} 离子向 Yb^{3+} 离子的声子辅助非共振能量传递概率要达到 50%, 这就不仅要求能有较高的 Tm^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子掺杂浓度, 而且要求它有适当的声子能量, 其基质的声子能量大约应落在 600 cm^{-1} 至 900 cm^{-1} 之间.

虽然本文研究的氟氧化物玻璃的约为 1000 cm^{-1} 声子能量太大了些, 但因氟氧化物玻璃有很高的稀土溶解度, Yb^{3+} 离子掺杂浓度达到了 10.9%, 使得 $Tm(0.1)Yb(10.9)$ 氟氧化物玻璃的间接上转换敏化发光极大地增强, 超过了 $Tm(0.1)Yb(3):ZBLAN$ 玻璃的水平. 因而寻找合适的截止声子能量的材料使之既有高的间接上转换敏化发光强度, 又有良好的化学稳定性、机械强度和激光损伤阈值, 也就将成为上转换研究的又一个重要方向, 相信它将促使上转换的研究迅速走向实际应用, 这对于上转换研究的发展将有着重大的意义.

4 结 论

在间接上转换敏化中, $Tm(0.1)Yb(10.9)$ 氟氧化物玻璃中 Tm^{3+} 离子的上转换发光极大地增强, 超过了 $Tm(0.1)Yb(3):ZBLAN$ 玻璃的水平, 说明在此类上转换激发机制下, 有着较高的稀土溶解度和较大的截止声子能量的材料可能有最佳的上转换效率, 它将有比目前最好的 $ZBLAN$ 材料高许多的上转换发光强度, 这对于上转换研究迅速走向实际应用有重大的意义. 目前尚未见到其他类似研究报道.

谨向北京大学物理系的宋增福教授, 南开大学的洪国起教授、吕福云同志和北京玻璃研究院的闻鸥, 陈荣声, 程肇天同志致以衷心的感谢!

[1] D. S. Funk, S. B. Stevens, J. G. Eden, *IEEE Photo. Tech. Lett.*, **5**(1993), 154.

[2] J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, *Electron. Lett.*, **28**(1992), 111.

- [3] Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole, *Opt. Comm.*, **114**(1995), 285.
- [4] Chen Xiao-bo, Zhang Guang-yin, Song Zeng-fu, *Spectroscopy and spectral analysis*, **15**(3)(1995), 1.
- [5] T. Miyakawa, D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 70.
- [6] Chen Xiaobo, Hao Zhao, Zhang Guangyin, Hou Yanbing, Song Feng, *SPIE*, **2897**(1996), 279.
- [7] T. J. Whitley, *et al.*, *Electro. Lett.*, **27**(20)(1991), 1785.
- [8] Graham R. Atkins, *et al.*, *J. Non-crystalline Solids*, **140**(1992), 123.
- [9] J. Y. Allain, *et al.*, *Electro. Lett.*, **28**(2)(1992), 112.
- [10] Chen Xiao-bo, Hou Yan-bin, Hao Zhao, Zhang Guang-yin, Song Feng, Fen Yan, Development of optics property research of condensed matter (Fudan University Press, Shanghai, 1996), p. 87.
- [11] X. X. Zhang, P. Hong, M. Bass, B. H. T. Chai, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 9298.
- [12] E. W. J. L. Oomen and E. J. Lous, *Philips J. Res.*, **46**(1992), 157.
- [13] Chen Xiao-bo *et al.*, *Chinese J. Of Laser*, **A26**(4)(1999), 1.
- [14] Michel J. E. Digonnet, Rare Earth Doped Fibers Laser and Amplifier (Marcel Dekker, New York, 1993).
- [15] T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 2961.

THE INDIRECT UPCONVERSION-SENSITIZATION LUMINESCENCE RESEARCH OF Tm, Yb CODOPED OXYFLUORIDE GLASSES *

CHEN XIAO-BO¹⁾⁴⁾ ZHANG GUANG-YIN⁴⁾ N. SAWANOBORI²⁾

FENG YAN⁴⁾ LI MEI-XIAN¹⁾⁴⁾ BI SHI-ZHANG⁴⁾ NIE YU-XIN³⁾ SUN YIN-GUAN¹⁾

¹⁾(The Measurement Center of Beijing Normal University, Beijing 100875)

²⁾(Sumita Optical Glass, INC., Japan)

³⁾(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

⁴⁾(The College of Physics Science, Nankai University, Tianjin 300071)

(Received 6 August 1998; revised manuscript received 29 October 1998)

ABSTRACT

In this paper we study the indirect upconversion-sensitization luminescence of Tm(0.1)Yb(10.9):oxyfluoride glass induced by 800nm diode laser. Through the comparison between Tm(0.1)Yb(10.9):oxyfluoride and Tm(0.1)Yb(3):ZBLAN glasses we found that the upconversion luminescence intensity of Tm(0.1)Yb(10.9):oxyfluoride glass was greatly enhanced and exceeded the level of Tm(0.1)Yb(3):ZBLAN glass under the condition of indirect upconversion-sensitization. The results illustrated that under this kind of upconversion mechanism, it is possible to find some kind of material which has higher rare earth doped concentration and cut-off phonon energy, thus showing much higher upconversion efficiency than ZBLAN. This work and the results obtained will be helpful to promote the upconversion research to practical application. To our best knowledge, there have not been similar works published domestically and abroad.

PACC: 7855; 4255R; 7840

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874033), and the Directing Doctor Foundation of Education Ministry of China.